Zur oxydativen Darstellung von Porphyrinen aus Chlorophyll

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde genehmigt von der Philosophischen Fakultät der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

von

Wilhelm Manthey
aus Löbejün im Saalkreis.

Tag der mündlichen Prüfung: 23. Mai 1935.

Tag der Promotion: 20. Juni 1935.

Buchdruckerei Rudolph Pfau, Berlin NW 7, Luisenstr. 21

177

Referenten: Professor Dr. Schlenk

Professor Dr. Noack

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Inhalt.

I. Einleitung.

II. Allgemeiner Teil.

1. Ausgangsstoffe und Methode.
2. Uebersicht und Spektra der erhaltenen Porphyrine.
3. Beschreibung dieser Porphyrine.

a) Porphyrin a 638.
b) Porphyrin b 638.
c) Porphyrin b 648.
d) Porphyrin a 632/584 und b 632/584.

4. Zur Frage ihrer Konstitution.
5. Zur Frage des Kohlenstoffverlustes.

III. Versuchsteil.

IV. Zusammenfassung.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544314_0097

I. Einleitung.

Die Untersuchung beschäftigt sich mit der chemisch und biologisch wichtigen Frage der Beziehung zwischen Chlorophyll und Porphyrinen. Noack und Kießling[1] kennzeichneten die farblose Vorstufe des Chlorophylls, das Protochlorophyll, das in verdunkelt aufgezogenen Pflanzen in kleinen Mengen vorkommt, als ein magnesiumhaltiges Porphyrin, das in seiner magnesiumfreien Form dem Phylloerythrin der Rindergalle nahesteht, dessen Abstammung aus dem Chlorophyll des Grünfutters mit Sicherheit erwiesen ist. Da das Protochlorophyll im lebenden Blatt wie das Chlorophyll rot fluoresziert, war zunächst zu vermuten, daß auf Grund der photooxydativen Wirkung fluoreszierender Farbstoffe[2] die Umwandlung des Protochlorophylls in Chlorophyll, die bei Einsetzen der Belichtung in wenigen Minuten vor sich geht, eine einfache Photooxydation darstellt. Dem stand jedoch entgegen, daß Scharfnagel[3] im Institute Noacks in vorsichtig abgetöteten Blättern keine Chlorophyllbildung aus Protochlorophyll bei Belichtung feststellen konnte, wie er auch das Vorhandensein und die Lichtfestigkeit größerer Protochlorophyllmengen in den inneren Samenhäuten des Kürbis, der bisher einzigen Quelle für präparative Arbeiten, auf das Abgestorbensein dieser Häute zur Zeit der Samenreife zurückführen konnte. Auch war es nicht möglich, auf die von K. Noack festgestellte Beschleunigung derartiger Photooxydationen durch kleinste Mengen Eisen-II-Salz Bezug zu nehmen, da trotz der bekannten Abhängigkeit der Chlorophyllbildung von Eisen Vergiftung lebender Blätter mit kleinsten Mengen eisenabbindender Mittel die Umwandlung von Protochlorophyll in Chlorophyll bei Belichtung nicht zu unterdrücken

1. Noack, K. u. Kießling, W., Hoppe-Seyler's Z. f. physiol. Chemie, 182, 13 (1929).

2. Straub, W., Arch. f. exp. Pathologie et. Pharm. 51, 383 (1904). Noack, K., Z. f. Bot. 12, 372 (1920); 17, 481 (1925). Naock, K., Biochem. Z. 183, 153 (1927). Kautsky, H., u. Hirsch, A., Ber. 64, 2677 (1931).

3. Scharfnagel, W., Planta 13, 716 (1931).

vermochte. Andererseits kann das Protochlorophyll, wie schon manchmal behauptet wurde, kein nebensächliches Zersetzungsprodukt darstellen, da nach Scharfnagel bei intermittierender Verdunkelung junger Blätter mit circa 10-stündigen Dunkelperioden Neubildung von Protochlorophyll zu beobachten ist, das bei darauffolgender Belichtung wieder verschwindet, ein Befund, der kürzlich von H. Rudolph[4] im wesentlichen bestätigt wurde.

Auch vom chemischen Standpunkt aus gesehen liegen die Dinge nicht einfach. Die hohen Molekulargewichte der so gleichartig zusammengesetzten Verbindungen machen eine absolut eindeutige Aussage über die Zahl der Wasserstoffatome mittels Elementaranalyse allein nicht möglich. Bei Berücksichtigung der Bildungsweisen ergibt sich Folgendes:

Chlorophyll und seine Derivate gehen bei Behandlung mit Eisessig-Jodwasserstoff[5] sowie mit Zinkstaub-Eisessig[6] oder Ameisensäure-Eisen,[7] also auf reduktivem Wege, in Porphyrine über. H. Fischer hegte dennoch längere Zeit Zweifel, die Porphyrine als Reduktionsstufe des Chlorophylls aufzufassen, da er umgekehrt bei Behandeln von Porphyrinen mit Alkoholaten die Bildung von Chlorinen[8] beobachten konnte, eine Reaktion, die als Reduktionsprozeß angesehen, im Widerspruch mit der angeführten Bildung von Porphyrinen aus Chlorinen (s. oben) bei Behandlung mit reduzierenden Mitteln zu stehen schien. Später hielt es H. Fischer[9] dann für wahrscheinlich, daß diese „Chlorin" — bzw. „Rhodin"-Bildung eine einfache Atomverlagerung der Porphyrine darstellen könne. Dann wieder sprach er die Porphyrinbildung besonders im Hinblick auf das Auftreten von freiem Jod bei Behandeln von Chlorin e mit entfärbter Jodwasserstofflösung[10] „sicher als einen Hydrierungsprozeß des Chlorins" an, zumal diese Auffassung mit der Porphyrinbildung

---

4. Rudolph, H., Planta 21, 104 (1933).
5. Fischer, H. u. Bäumler, R., Sitz. Ber. Bayr. Akad. d. Wiss. 1929, S. 77, Sitzung v. 9. Febr. 1929.
6. Fischer, H. u. Helberger, H., A. 471, 285 (1929).
7. Noack, K., Naturwiss. 17, 104 (1929). Noack, K. u. Kießling, W., Hoppe-Seyler's Z. f. physiol. Chemie (193, 97 (1930)).
8. Fischer, H. u. Helberger, H., A. 471, 285 (1929).
9. Fischer, H. u. Schormüller, A., A. 473, 211 (1929).
10. Fischer, H. u. Moldenhauer, O., A. 481, 132 (1930).

durch katalytische Hydrierung von Chlorophyll zu stehen schien, wenn auch hier „die letzten Befunde nicht so eindeutig sind", da zunächst Umwandlung in Leukoverbindungen eintritt, „die dann erst sekundär in Porphyrine übergehen". Die Berechtigung dieser Auffassung wird in einer späteren Arbeit H. Fischers[11] nochmals betont, „denn Jodwasserstoff und allgemein reduzierende Reagenzien sind es, die die Porphyrine aus Chlorophyll erzeugen"; in gleicher Veröffentlichung wird jedoch nunmehr auch von der Möglichkeit gesprochen, daß die Umwandlung von Chlorinen bezw. Rhodinen in Porphyrine eine Isomerisationserscheinung am Porphinsystem sein könne, da die Porphyrine beim blossen Erhitzen auf höhere Temperatur in indifferentem Medium Körper mit Chlorin- bezw. Rhodinspektrum geben und beim Erkalten das ursprüngliche Spektrum körper des Chlorophylls darstellen, wird von H. Fischer[12] dann schließlich gänzlich verlassen, als es ihm gelingt, mit Salzsäure sowie mit Eisessig-Sauerstoff aus Chlorinen Porphyrinbildung zu erzielen. Für die Umwandlung von Chlorophyllen zu Porphyrinen erscheint ihm die Annahme einer Isomerisation danach am wahrscheinlichsten. Dieser Standpunkt wird in der Folge ausschließlich vertreten; so bemerken H. Fischer und Lakatos[13] ausdrücklich, „daß die Phorbide und Chlorine der Chlorophyllreihe isomer mit den Porphyrinen sind, während bei den synthetischen Chlorinen der definitive Beweis noch aussteht". Auch neuerdings betont H. Fischer[14] den Standpunkt, daß die Phorbide isomer mit den Porphyrinen sind.

Die gleiche Auffassung über die Beziehung zwischen Chlorophyll und den Porphyrinen vertritt A. Stern.[15] Für Methylphäophorbid a und Phäoporphyrin-a_5-dimethylester findet Stern gleiche Verbrennungswärmen, und er zieht daraus den Schluß, daß diese Körper im Wasserstoffgehalt nicht unterschieden sind, sondern Isomere darstellen.

---

11. Fischer, H. u. Mitarbeiter, A. 486, 107 (1931).
12. Fischer, H. u. Mitarbeiter, A. 490, 1 (1931).
13. Fischer, H. u. Lakatos, E., A. 506, 134 (1933).
14. Fischer, H. u. Mitarbeiter, A. 508, 224 (1934).
15. Stern, A. u. Klebs, G., A. 505, 295 (1933).

Einen anderen Standpunkt nimmt A. Stoll[16] ein. Die katalytische Hydrierung der Phäophorbide verläuft nach Stoll stufenweise und führt schließlich zu farblosen Perhydroverbindungen, die dann ihrerseits an der Luft zu Porphyrinen dehydriert werden. Der Uebergang von Chlorophyll bezw. Phäophorbiden zu Porphyrinen stellt somit eine Dehydrierungsreaktion dar. Diese Dehydrierung erfolgt nach Stoll am Kern.

Auch Conant und Bailey[17] halten den Gerüstkern des Phäophorbids bzw. des Chlorophylls für einen reduzierten Porphyrinring auf Grund der Tatsache, daß es ihnen gelingt, Chlorin f in alkalischer Lösung mit Kaliumferricyanid zu einem Porphyrin (Isorhodoporphyrin) zu oxydieren, dessen Wasserstoffzahl um 2 geringer ist als der Ausgangskörper. Ebenso erzielten Conant und Bailey durch Luftoxydation der alkalischen Lösung des Metallkomplexsalzes des Chlorins Porphyrinbildung.

Die Bildung von Porphyrinen aus Chlorin durch „Oxydation" hat auch H. Fischer[18] beobachtet. Er konnte nach Behandlung von Chlorin e_6 mit Eisessig-Luftsauerstoff einen Körper isolieren, der mit Phäoporphyrin a_5 große Aehnlichkeit hatte und mit methylalkoholischer Kalilauge Chloroporphyrin e_4 lieferte. Ebenso konnte H. Fischer[19] nach 24stündigem Behandeln von Phäophytin mit konzentrierter Schwefelsäure und 3%igem Wasserstoffsuperoxyd spektroskopisch Phäoporphyrin a_7 nachweisen. Eine präparative Bearbeitung dieser Befunde wurde in beiden Fällen nicht vorgenommen.

Im folgenden wird nun gezeigt, daß es gelingt, mit Mangandioxyd und verhältnismäßig wenig Schwefelsäure in essigsaurer Lösung aus genuinem Chlorophyll bzw. Phäophorbid in wenigen Minuten Porphyrinbildung zu erzielen. In dieser glatt verlaufenden Reaktion kann eine Stütze für die Auffassung Stoll's über die Porphyrinbildung erblickt werden.

Die Porphyrinbildung aus Chlorophyll durch Oxydation mit Mangandioxyd-Schwefelsäure ist zwar, wie aus der präparativen Bearbeitung hervorgeht, mit der Abspaltung eines C-

16. Stoll, A., Naturwiss. 20, 791 (1932).

17. Conant, J. B., u. Bailey, C. F., Journ. Amer. Chem. Soc., 1933, 55, S. 795. Vgl. C. 1933, I., S. 2953.

18. Fischer, H. u. Mitarbeiter, A. 490, 1 (1931).

19. Fischer, H. u. Hagert, A., A. 502, 41 (1933).

Atomes verknüpft. Dieser Vorgang dürfte aber wohl kaum die Porphyrinbildung bedingen oder einleiten, sondern einen sekundären Prozeß darstellen, da genügend andere Reaktionen bekannt sind, die zeigen, daß im Chlorophyll bzw. in Chlorophyllderivaten leicht Kohlenstoffabspaltung erfolgt, wie weiter unten angeführt wird.

Der Unterschied zwischen der hier gezeigten Methode zur „oxydativen" Darstellung von Porphyrinen aus Chlorophyll und der oben angeführten oxydativen Darstellungsweise von Conant und Bailey liegt darin, daß die Oxydation mit Mangandioxyd-Schwefelsäure an genuinem Chlorophyll bzw. Phäophytin oder Phäophorbid ansetzt, die erhaltenen Porphyrine demgemäß eine weniger tiefe Abbaustufe darstellen, was auch aus der spektralen und großen chemischen Aehnlichkeit mit Phäoporphyrin a_5 hervorgeht. Gegenüber der von H. Fischer[20] gefundenen Reaktion (s. oben S. 8) erfordert die Oxydation mit Mangandioxyd nur äußerst wenig Schwefelsäure (weniger als 1% bezogen auf das Lösungsmittel). Die Mangandioxyd-Reaktion führt zudem in wenigen Minuten zu Porphyrin.

20. Fischer, H. u. Hagert, A., A. 502, 41 (1933).

II. Allgemeiner Teil.

1. Ausgangsstoffe und Methode.

Als Ausgangsmaterial für orientierende Vorversuche diente Phäophytin (technisches Produkt), das von der chemischen Fabrik vorm. Sandoz in Basel durch die freundliche Vermittlung von Herrn Prof. Dr. Stoll vor längerer Zeit geliefert worden war. Die Phasenprobe war noch ziemlich stark positiv. In Eisessig bei 60° führte die Oxydation mit Mangandioxyd-Schwefelsäure in wenigen Minuten zu Körpern mit eindeutigem Porphyrinspektrum von Phylloerythrin- bzw. Phäoporphyrin a_5-Typus. Die Reaktion ging auch in der Kälte unter entsprechend längerer Dauer. Das Spektrum war verschwommen und deutete auf ein Gemisch von Porphyrinen hin. Neben Porphyrin entstand bei dieser wie bei allen Oxydationsreaktionen sehr viel brauner Körper.

Die Reaktion wurde auf Chlorophyll a + b übertragen, das aus selbstgesammelten und sorgfältigst getrockneten Brennesseln nach Willstätter isoliert worden war. Hierbei war besondere Sorgfalt darauf verwandt worden, daß während der Isolierung keine Allomerisation des Chlorophylls eintrat. Das Ergebnis der Oxydation war das gleiche. Die Ausbeute, im günstigsten Fall 10% des angewandten Chlorophylls, war nicht wesentlich besser als mit Phäophytin Sandoz, wie überhaupt alle Versuche, die Ausbeute wesentlich zu verbessern, fehlschlugen, was offenbar damit zusammenhängt, daß das Chlophyll gegenüber oxydativen Einflüssen bedeutend empfindlicher ist, als gegenüber reduktiven. Das beste Resultat schien die Anwendung von Ameisensäure als Lösungsmittel zu bringen, mit der auch vorwiegend gearbeitet wurde, nachdem die Gewißheit gewonnen worden war, daß sich die erhaltenen Porphyrine in Basizität, als auch im Spektrum, nicht von dem bei Anwendung von Essigsäure erhaltenen unterschieden. Eine Einwirkung der zuweilen stark reduzierenden Ameisensäure lag somit nicht vor, wie auch schon die besonderen Umstände der Darstellungsmethode eine solche Möglichkeit ausschlossen.

Daß das Mangandioxyd infolge seiner Oxydationswirkung die Reaktion auslöst, und nicht etwa die Säure maßgeblich für die Porphyrinbildung ist, geht mit Sicherheit daraus hervor, daß es gelang, auch in neutralen Lösungsmitteln (Aether-Alkohol) durch Oxydation mit Benzoylperoxyd Porphyrinbildung in der Wärme zu erzielen. Diese Porphyrine sind spektral identisch mit denen bei der Oxydation mit Mangandioxyd-Schwefelsäure. Infolge der schlechten Ausbeute war eine präparative Bearbeitung nach dieser Methode nicht möglich. In der Kälte konnte mit Benzoylperoxyd keine Porphyrinbildung beobachtet werden. Bei wochenlangem Stehen führte die Oxydation in der Kälte schließlich restlos zu braunem Körper, wobei zwischendurch ein Zersetzungsprodukt mit einer Rotbande bei 772 μμ auftrat.

Zeigt die Reaktion mit Benzoylperoxyd bereits in eindeutiger Weise, daß die oxydative Porphyrinbildung säureunabhängig und auch keine katalytische Reaktion des Mangandioxyds ist, so ist der gleiche Schluß auch aus der Tatsache zu ziehen, daß die Ausbeute unter sonst gleichen Bedingungen mit Mangandioxyd als Pyrolusit am besten, mit Mangandioxyd als gefälltes Mangandioxyd dagegen bedeutend schlechter (nur spektroskopisch nachweisbar) ist. Gefälltes oder hydratisches Mangandioxyd wirkt aber bekanntlich schneller oxydierend als das wasserfreie Dioxyd. Die Reaktion mit gefälltem Mangandioxyd schießt somit über die Bildung von Porphyrin hinaus und führt zu stärkerer Bildung braunen Körpers. Das beweist aber, da ja die Versuchsbedingungen in beiden Versuchen völlig gleichgehalten wurden und nur das Mangandioxyd hinsichtlich seiner Reaktionsfähigkeit variiert wurde, daß die Reaktion ausschließlich von der „Oxydationswirkung" des Mangandioxyds abhängt und nicht durch irgendwelche Nebenumstände des Prozesses bedingt ist.

Quantitative Aussagen über den Verlauf der Mangandioxyd-Oxydation (bzw. Dehydrierung) konnten nicht gewonnen werden, da die Reaktion einen Ueberschuß an Mangandioxyd erfordert, was damit erklärt werden muß, daß die Reaktion je nachdem wie das Mangandioxyd angewandt wird, verschieden verläuft; mittelfein im Mörser zerriebenes Mangandioxyd wirkt langsamer, fein zerriebenes bedingt eine Verminderung der Ausbeute; mit Mangandioxydhydrat läßt sich schließlich die Bildung von Por-

phyrin nur noch spektroskopisch nachweisen. Da es unmöglich ist, ein in sich vollkommen gleichmäßig zerriebenes Material anzuwenden, variiert die Ausbeute ständig in gewissen Grenzen. Zur Erzielung meßbarer bzw. wägbarer Mengen von Porphyrin werden aber viele Chargen benötigt.

Die Mangandioxyd-Methode lieferte aus reinem Chlorophyll a und reinem Chlorophyll b bei Einhalten gleicher Bedingungen spektroskopisch identische Porphyrine, die sich in ihrer Zusammensetzung aber wie die Ausgangskörper um ein Sauerstoffatom unterschieden. Chlorophyll b lieferte daneben ein zweites Porphyrin, das analytisch nicht erfaßt wurde und sich spektral nur im ersten Absorptionsband von dem aus Chlorophyll a erhaltenem Produkt unterschied.

In Analogie mit der Jodwasserstoffreduktion entstand sowohl bei Chlorophyll a als auch bei Chlorophyll b in geringer Menge stets ein Nebenporphyrin mit stärkerer Basizität. Diese Nebenporphyrine waren in beiden Reihen ebenfalls spektral völlig identisch miteinander.

2. Uebersicht und Spektra der erhaltenen Porphyrine.

Zur Uebersicht sind die Absorptionsspektra der auf oxydativem Wege erhaltenen Porphyrine in folgender Tabelle zusammengestellt und mit Phäoporphyrin a_5[1] und Phäoporphyrin b_6[2], welche durch Reduktion mit Eisessig-Jodwasserstoff erhalten werden, sowie mit Chloroporphyrin e_6[3] verglichen. Mangels näherer Charakterisierungsmöglichkeit wurden die zu beschreibenden Porphyrine nach dem ersten Band ihres Absorptionsspektrums bezeichnet. In Fällen, wo das erste Band zur Charakterisierung nicht ausreichte, wurde das zweite Band des Spektrums mit hinzugezogen. Dem Beispiel H. Fischer's,[4] der die Porphyrine zuweilen nach dem Maximum der Absorption bezeichnet, konnte nicht gefolgt werden, da die stärksten Absorptionsbanden bei den neu dargestellten Porphyrinen in ihrer Lage zuweilen identisch sind. Die in der Tabelle angeführten Spektralwerte beziehen sich jeweils auf den Schwerpunkt der entsprechenden Absorptionsbande. Die zweiten Absorptionsbänder setzen sich zumeist aus

1. Fischer, H. u. Mitarbeiter, 486, 107 (1931).
2. Fischer, H. u. Mitarbeiter, A. 503, 1 (1933).
3. Fischer, H. u. Mitarbeiter, A. 486, 107 (1931).
4. Fischer, H., u. Mitarbeiter, A. 486, 107 (1931).

drei Streifen zusammen, deren Intensitäten die Reihenfolge 3, 2, 1 aufweisen, bis auf Porphyrin b 638, dessen Band aus drei Streifen mit der Intensitätsfolge 1, 2, 3 zusammengesetzt ist. Soweit die erhaltenen Porphyrine elementaranalytisch untersucht wurden, ist ihre Zusammensetzung in der ersten Spalte mit angegeben.

Name	Spektrum I.	Spektrum II.	Spektrum III.	Spektrum IV.	HCl-Zahl u. Intensitäts-folge	Darge-stellt durch
rphyrin a 638 $C_{34}H_{35}N_4O_5$	638,0	590,2 3 Schwpkte. 597,0 590,2 583,0 Int. 3, 2, 1.	565,5	524,0	HCl-Zahl 9 III. II. IV. I.	Oxyda-tion
rphyrin b 638 $C_{34}H_{35}N_4O_6$	638,2	590,5 3 Schwpkte. 597,0 590,5 583,0 Int. 3, 2, 1.	565,5	523,8	HCl-Zahl 9 III. II. IV. I.	Oxyda-tion
rphyrin b 648	648,7	590,5 3 Schwpkte. 597,0 590,5 583,0 Int. 1, 2, 3.	565,5	523,8	HCl-Zahl 7 III. IV. II. I.	Oxyda-tion
häoporp. a_5 v. Fischer $C_{35}H_{36}N_4O_5$	636,6	588,5 2 Schwpkte. 591,5 581,5	663,7	523,0	HCl-Zahl 9 III. II. IV. I.	Reduk-tion
häoporp. b_6 v. Fischer $C_{35}H_{34}N_4O_6$	648,5	598,5	569,5	529,0	HCl-Zahl 9 IV. II. III. I.	Reduk-tion
rphyrin a 632/584 $C_{34}H_{36}N_4O_6$	632,5	584,0 3 Schwpkte. Int. 3, 2, 1.	559,0	518,7	HCl-Zahl 4 III. II. IV. I. II. = IV.	Neben-porph. v. a 638
rphyrin b 632/584	632,7	584,0 3 Schwpkte.	558,9	518,7	HCl-Zahl 4 III. II. IV. I. II. = IV.	Neben-porph. v. b 638
rphyrin a 632/582 (Triester)	632,7	582,5	548,3	510,8	HCl-Zahl 1 IV. III. II. I.	Auf-spalt.
Chloropor-phyrin e_6 v. Fischer	632,7	584,0	546,9	511,2	HCl-Zahl 1 IV. II. III. I.	Aufsp. v. Phäo-por. a_5

3. Beschreibung der erhaltenen Porphyrine.

Porphyrin a 638 ($C_{34}H_{35}N_4O_5 \pm 2H$) besitzt große Aehnlichkeit mit Phäoporphyrin a_5 ($C_{35}H_{36}N_4O_5$),[5] ohne jedoch mit diesem identisch zu sein. Der Spektraltyp ist derselbe; nur die Lage der Banden (III. II. IV. I.) ist etwa um 2 μμ nach rot schoben. Auch die Basizität ist die gleiche. Wie aus der Analyse hervorgeht, ist das Porphyrin wie Phäoporphyrin a_5 ein Monomethylester. Das im Chlorophyll enthaltene Methoxyl ist demnach wie bei der Reduktion mit Eisessig-Jodwasserstoff oder Ameisensäure-Eisen auch hier erhalten geblieben. 1%ige sekundäre Phosphatlösung sowie Natriumcarbonatlösung nehmen den Farbstoff aus ätherischer Lösung mit grüner Farbe auf; das Porphyrin stellt somit eine freie Säure dar. Da aber die Analyse die Anwesenheit von fünf Sauerstoffatomen und ein Methoxyl ergibt, muß somit der Körper eine freie und eine veresterte Carboxylgruppe besitzen, wie dies auch aus der Erzielbarkeit eines Diesters ($C_{35}H_{37}N_4O_5$) hervorgeht. Auch hierin besteht Uebereinstimmung mit Phäoporphyrin a_5. Mit Alkalien ist leicht hydrolytische Aufspaltung zu erzielen; die darauffolgende Behandlung mit Diazomethan liefert einen Triester, der spektroskopisch mit der freien Säure (Intensitätsfolge IV. III. II. I.) identisch ist. Aus diesem Verhalten ist zu schließen, daß Porphyrin a 638 den isocyclischen Ring besitzt, wie er von H. Fischer[6] für Phäoporphyrin a_5 nachgewiesen wurde, wofür auch der analoge Spektraltyp, besonders der scharf ausgeprägte dritte Streifen im Gelb-Grün spricht.[7]

Um in Anbetracht der großen chemischen Aehnlichkeit und dem geringen spektralen Unterschied ungeachtet des Analysenbefundes (C-Verlust) den Einwand zu beseitigen, daß Porphyrin a 638 vielleicht doch mit Phäoporphyrin a_5 identisch sei, wurde Phäoporphyrin a_5 nach der Vorschrift von H. Fischer und Bäumler[8] dargestellt, und seine ätherische Lösung durch Uebereinanderprojizieren mit der von Porphyrin a 638 verglichen. Es ergab sich mit Sicherheit, daß das auf oxydativem Wege erhaltene Porphyrin a 638 ein anderes ist, als das auf reduktivem Wege von H. Fischer dargestellte Phäoporphyrin a_5, was auch damit er-

5. Fischer, H. u. Mitarbeiter, A. 486, 107 (1931).
6. Fischer, H. u. Mitarbeiter, A. 486, 107 (1931).
7. Fischer, H. u. Mitarbeiter, A. 486, 107 (1931).
8. Fischer, H. u. Bäumler, R., A. 480, 197 (1930).

wiesen ist, daß Porphyrin a 638 bei der alkalischen Aufspaltung nicht Chloroporphyrin e_6 liefert, welches auf gleichem Wege aus Phäoporphyrin a_5 entsteht, sondern einen von diesem spektral, besonders auch hinsichtlich der Reihenfolge der Intensitäten verschiedenen Körper.

Das nach der Vorschrift von H. Fischer und Bäumler dargestellte Phäoporphyrin a_5 entsprach im übrigen den spektralen Angaben der Autoren bis auf Band II, das in Aetherlösung mit etwas Pyridin 3 Banden aufwies, während es nach den Angaben von H. Fischer in derselben Lösung nur zwei Schwerpunkte besitzt. Die Mitte der ersten beiden Streifen stimmen mit dem ersten von H. Fischer, angegebenen Schwerpunkt überein. Bei Zusatz weiterer, geringer Mengen von Pyridin zur ätherischen Lösung, zeigt das dargestellte Präparat ebenfalls nur zwei Schwerpunkte.

Eigentümlicherweise besitzt Porphyrin a 638 entgegen der Erwartung (Oxydation) nur fünf Sauerstoffatome wie Phäoporphyrin a_5. Von diesen liegen je zwei in Form zweier Carboxyle vor, während das Fünfte derart gebunden sein muß, daß es unter alkalisch-hydrolytischem Einfluß eine Carboxylgruppe durch Aufspaltung des isocyclischen Ringes zu bilden vermag.

Wie aus der Analyse hervorgeht, kommen Porphyrin a 638 nur 34 Kohlenstoffatome zu, während Phäoporphyrin a_5 35 Kohlenstoffatome besitzt; somit liegt also auch kein etwa mit Phäoporphyrin a_5 isomerer Körper vor.

Porphyrin b 638 ($C_{34}H_{35}N_4O_6 \pm 2H$) aus reinem Chlorophyll b bzw. Phäophorbid b besitzt nach der Elementaranalyse wie Chlorophyll b sechs Sauerstoffatome. Die Zahl der Kohlenstoffatome ist dagegen 34 wie in Porphyrin a 638. Also auch hier ist der Verlust eines C-Atomes gegenüber Phäophorbid eingetreten. Der nach der Analyse zu tief gefundene C-Wert läßt, wie anderweitige Erfahrungen lehrten, auf noch geringe Spuren anhaftender brauner Körper schließen. Porphyrin b 638 enthält ein Methoxyl. Somit verläuft die Reaktion auch hier unter Erhaltung der in Chlorophyll b vorgebildeten Methyl-Estergruppe.

Die Anzahl der Sauerstoffatome ist die gleiche wie die in Chlorophyll b; obwohl infolgedessen Porphyrin b 638 ein Sauerstoffatom mehr als das aus Chlorophyll a erhaltene Porphyrin a 638 besitzt, ist dieses trotzdem spektral völlig identisch mit Porphyrin a 638.

Die Ausbeute ist infolge der größeren Empfindlichkeit des b-Körpers gegenüber oxydierender Mittel und der vorzunehmenden Trennung von dem zu gleicher Zeit mitentstandenen, in der Salzsäurezahl nur wenig verschiedenen Porphyrin b 638 etwa dreimal geringer als bei Porphyrin a 638. Für die Untersuchung der günstigsten Darstellungsbedingungen sowie für die für eine Elementaranalyse erforderliche Menge reinen kristallisierten Körpers wurden nahezu 30 g Chlorophyll b verbraucht. Bei der kostspieligen und mühseligen Beschaffung des Ausgangsmaterials war es daher nicht möglich, die Darstellung des Diesters, des Triesters und andere chemische Umsetzungen zu verfolgen.

Da zur präparativen Darstellung von Porphyrin b 638 infolge der sehr geringen Ausbeute große Mengen Ausgangsmaterial benötigt werden, könnte man im Hinblick auf die spektrale Identität von Porphyrin b 638 und Porphyrin a 638 vermuten, daß das aus Chlorophyll b erhaltene Porphyrin b 638 nicht aus Chlorophyll b selbst, sondern aus noch Spuren von beigemengtem Chlorophyll a stammt, daß also Porphyrin a 638 und Porphyrin b 638 dieselben Porphyrine darstellen. Die bei der Darstellung von Porphyrin a 638 aus Chlorophyll a erzielten schlechten Ausbeuten schließen eine solche Möglichkeit vollständig aus, selbst dann, wenn das zur Anwendung gelangte Chlorophyll b noch reichliche Mengen von Chlorophyll a enthalten hätte. Unter keinen Umständen stammt also Porphyrin b 638 aus in Chlorophyll b als Verunreinigung vorhandenem Chlorophyll a. Die Elementaranalyse ergibt, daß Porphyrin a 638 und Porphyrin b 638 trotz der spektralen Uebereinstimmung verschiedene Körper sind. Porphyrin b 638 enthält wie Chlorophyll b sechs, Porphyrin a 638 hingegen, wie beschrieben, fünf Sauerstoffatome, entsprechend der Sauerstoffzahl von Chlorophyll a.

Porphyrin b 648. Dieser Körper wird bei dem oxydativen Abbau von Chlorophyll b mit Mangandioxyd-Schwefelsäure zu Porphyrin neben Porphyrin b 638 erhalten, doch in etwa dreimal geringerer Ausbeute als jenes. Die Untersuchung konnte sich bei dem in so geringer Menge anfallenden Produkt daher nur auf die Erzielung eines reinen Spektrums erstrecken. Der Körper zeigte in der Lage der Banden ein mit Porphyrin b 638 und somit auch mit a 638 bis auf den ersten Streifen im

Rot identisches Spektrum. Das zweite Band setzte sich wie Band II von a 638 und b 638 aus drei Streifen zusammen, welche mit jenen ebenfalls identische Lage hatten. Die Intensitätsfolge dieser Streifen war jedoch 1, 2, 3, statt 3, 2, 1, wie bei a 638 und b 638. Auch die Intensitätsfolge des Gesamtspektrums von b 638 ist gegenüber a 638 und b 638 eine andere, nämlich III. IV. II. I. statt III. II. IV. I, — Versuche, Porphyrin b 638 in Porphyrin b 648 überzuführen, mißlangen.

Porphyrin a 632/584 ($C_{34}H_{36}N_4O_6 \pm 2H$) und Porphyrin b 632/584, welche beim oxydativen Abbau von Phäophorbid a bzw. b als Nebenprodukt in geringer Ausbeute mit auftreten, sind bei gleicher HCl-Zahl spektral völlig identisch miteinander. Es besteht dieselbe spektrale Uebereinstimmung wie bei den Porphyrinen a 638 und b 638. Es konnte nicht untersucht werden, ob diese Porphyrine denselben analytischen Unterschied im Sauerstoffgehalt aufweisen, wie die schon beschriebenen Hauptporphyrine, da auch bei diesem b-Körper die Substanz zu einer Elementaranalyse nicht ausreichte. Die Analyse des a-Körpers ergab 34 Kohlenstoffatome und das Vorhandensein von sechs Sauerstoffatomen.

Das Vorliegen von sechs Sauerstoffatomen war auffällig, und es erhob sich die Frage, ob das Auftreten eines sechsten Sauerstoffatomes zurückzuführen ist auf sekundären hydrolytischen Einfluß der Ameisen- oder Schwefelsäure auf das Hauptporphyrin a 638. Der Versuch lehrte, daß sich Porphyrin a 632 durch mehrtägiges Stehenlassen in Ameisensäure unter Zusatz einer 12%igen Salzsäure-Lösung aus Porphyrin a 638 zu bilden vermag. Unter Stickstoff wurde der Versuch nicht ausgeführt. Immerhin kann wohl geschlossen werden, daß das sechste Sauerstoffatom nachträglich durch Hydrolyse eingeführt wird. Ob hierbei der isocylische Ring analog wie bei der Einwirkung methylalkoholischer Kalilauge aufgespalten wird, das sechste Sauerstoffatom somit also die Bildung einer neuen Carboxylgruppe bewirkt, konnte nicht entschieden werden, weil die Darstellung des Triesters aus Materialmangel unterbleiben mußte. Der Körper löst sich leichter in 1%iger sekundärer Natriumphosphatlösung, als Phäoporphyrin a_5 und Porphyrin a 638, und geht nicht wie dieses mit grüner, sondern mit roter Farbe in Lösung, ein Befund, der für das Vorhandensein einer

weiteren Carboxylgruppe sprechen könnte. Gegen das Entstehen einer Tricarbonsäure könnte allerdings vielleicht der noch scharf ausgeprägte dritte Sterifen im Gelb-Grün, wie überhaupt das Gesamtspektrum in bezug auf die Intensitätsfolge sprechen.

4. Zur Konstitution der erhaltenen Porphyrine.

Ueber die Konstitution der Porphyrine a 638 und b 638 kann folgendes gesagt werden: Porphyrin a 638 muß infolge der Erzielbarkeit eines Diesters analog Phäoporphyrin a_5 zwei Carboxylgruppen enthalten und auf Grund seines chemischen Verhaltens (Erzielbarkeit eines Triesters nach alkalischer Behandlung) wie Phäoporphyrin a_5 den isocyclischen Ring besitzen. Die Bildung einer Tricarbonsäure durch Hydrolyse macht es ferner wahrscheinlich, daß das fünfte Sauerstoffatom, gleichfalls wie das fünfte Sauerstoffatom in Phäoporphyrin a_5, als Carbonylsauerstoff vorliegt. Abgesehen von dem erfolgten C-Verlust kann somit angenommen werden, daß die Konstitution von Porphyrin a 638 im Grundsatz die gleiche ist, wie die von Phäoporphyrin a_5. Die sehr große spektroskopische Aehnlichkeit von Porphyrin a 638 mit Phäoporphyrin a_5 (die Reihenfolge der Intensitäten stimmt völlig überein, die Verschiebung der Absorptionsbanden nach rot beträgt im Höchstfalle 2μμ), läßt ebenso auf eine von Phäoporphyrin a_5 nur wenig verschiedene Konstitution schließen. Phäoporphyrin a_5 ist nach H. Fischer[9] ein 1, 3, 5, 8-Tetramethyl-2,4-Diäthyl-7-Propionsäure-methylester-5-γ-äthanon-carbonsäure-porphin, das bei Behandlung mit schwachen Alkalien in Chloroporphyrin e_6 übergeht. Neuerdings verlegt Fischer[10] den Sitz des Methoxyls nicht in den Propionsäurerest, sondern in die Carbonsäure an C_{10}. A. Stoll[11] vertritt im Gegensatz hierzu die Ansicht, daß das Methoxyl im Chlorophyll am Propinsäurerest haftet. Porphyrin b 638 ist spektral völlig identisch mit Porphyrin a 638, (sowohl in der Reihenfolge der Intensitäten als auch in der Lage der Banden), und es kann somit wohl angenommen werden, daß die Konstitution von Porphyrin a 638 und Porphyrin b 638 die gleiche ist. (Siehe Formel I. u. II. Seite 22).

9. Fischer, H. u. Mitarbeiter, A. 486, 107 (1931).
10. Fischer, H. u. Hagert, A., A. 502, 175 (1933).
11. Stoll, A. u. Wiedemann, W., Helv. Chim. Act. 17, 163 (1934).

5. *Zur Frage des Kohlenstoffverlustes (vergl. Formel III u. IV. Seite 22).*

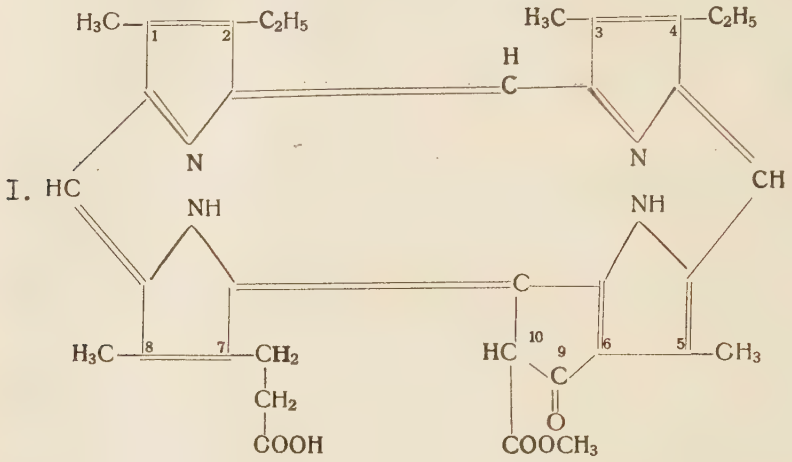
Da die Oxydation von Chlorophyll mit Mangandioxyd wie die Analysen der erhaltenen Porphyrine ergeben, unter C-Abspaltung verläuft, bei der reduktiven Porphyrinbildung mit Eisessig-Jodwasserstoff oder Ameisensäure-Eisen hingegen Porphyrine ohne Minderung der Kohlenstoffzahl erhalten werden, ergibt sich, daß die oxydative Methode mit Mangandioxyd weniger schonend ist als die reduktive mit Eisessig-Jodwasserstoff.

In welcher Form und an welcher Stelle die Kohlenstoffabspaltung beim oxydativen Abbau mit Mangandioxyd-Schwefelsäure erfolgt, kann aus dem vorliegenden experimentellen Material nicht mit Sicherheit entschieden werden. Am Gerüstsystem kann keine Abspaltung von Kohlenstoff erfolgt sein; denn die Oxydation von Chlorophyll und Chlorophyllderivaten vollzieht sich bis zum weitgehenden Abbau von den Seitenketten aus.[12] Kohlenstoff-Abspaltung ist auch bei zahlreichen anderen Reaktionen am Chlorophyll beobachtet worden. So stellte Noack und Kießling[13] fest, daß unmittelbare Veresterung von genuinem (aus Rindergalle gewonnenem) Phylloerythrin mit methylalkoholischer Salzsäure zur Abspaltung eines C-Atomes führt, ohne daß hierbei eine Aenderung des Spektrums eintritt. Nach H. Fischer[14] erfolgt bei Behandlung von Rhodoporphyrin mit Eisessig-Jodwasserstoff Abspaltung von Kohlendioxyd, das aus der Kerncarboxylgruppe hervorgeht, während der Propionsäurerest bei der Reaktion erhalten bleibt. Bei Pyrrolcarbonsäuren führt die Behandlung mit Schwefelsäure ebenfalls zur Abspaltung von Kohlendioxyd.[15]

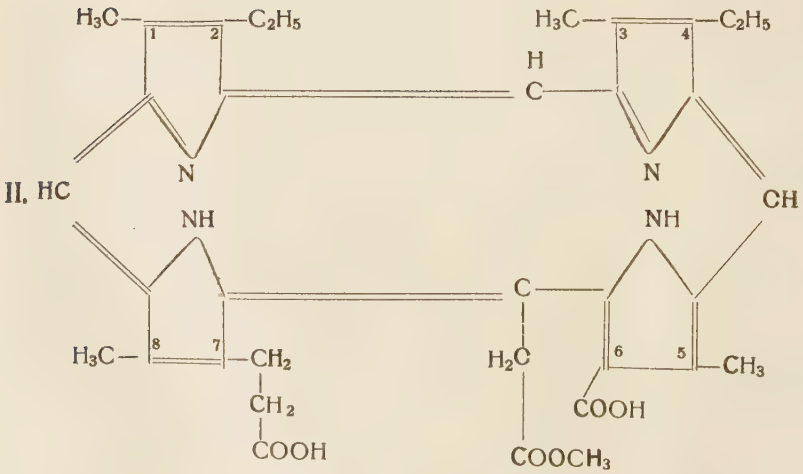
Bei der hier gezeigten oxydativen Methode der Bildung von Porphyrinen aus Chlorophyll kann die zugleich erfolgende Kohlenstoff-Abspaltung nicht durch Kohlendioxydabspaltung aus einer primär vorhandenen Carboxylgruppe erklärt werden, denn gegenüber den Ausgangskörpern bleibt sowohl die Zahl der

12. Fischer, H. u. Mitarbeiter, A. 490, 1 (1931).
13. Noack, K. u. Kießling W., Hoppe-Seyler's Z. f. physiol. Chemie 193, 97 (1930).
14. Fischer, H. u. Mitarbeiter, A. 478, 283 (1930).
15. Fischer, H. u. Bäumler, R., A. 474, 65 (1929).

Sauerstoffatome als auch die Zahl der Carboxylgruppen erhalten. Es kann wohl angenommen werden, daß die in beiden Reihen unter gleichen Bedingungen glatt erfolgende Kohlenstoff-Abspaltung nicht an grundsätzlich verschiedenen, sondern in einer in beiden Reihen sehr ähnlich gebauten und gegen Oxydation gleichermaßen empfindlichen Atomgruppe zu suchen ist. Oxo-

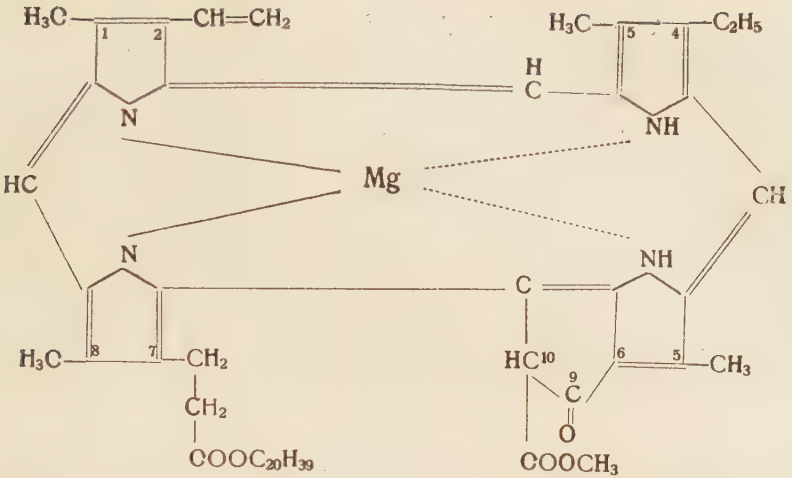


Phäoporphyrin a_5
nach H. Fischer

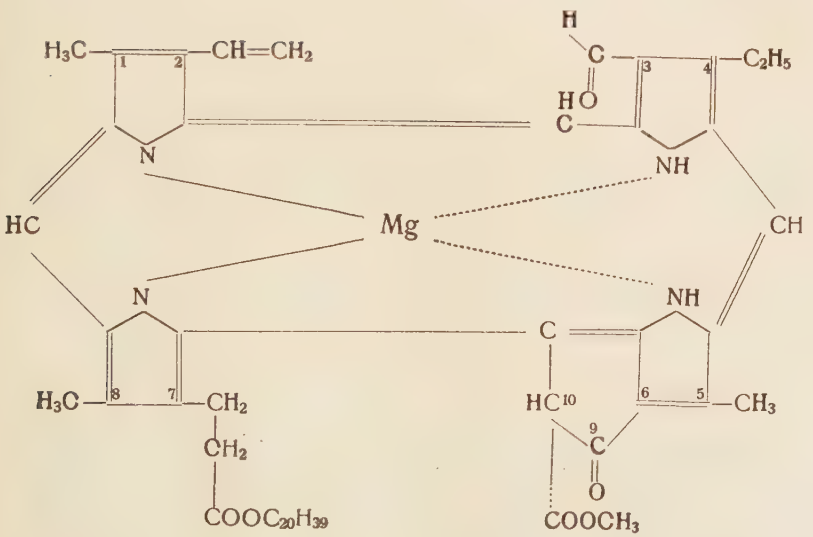


Chloroporphyrin e_6
(H. Fischer, A. 502, 186 1930).

II.

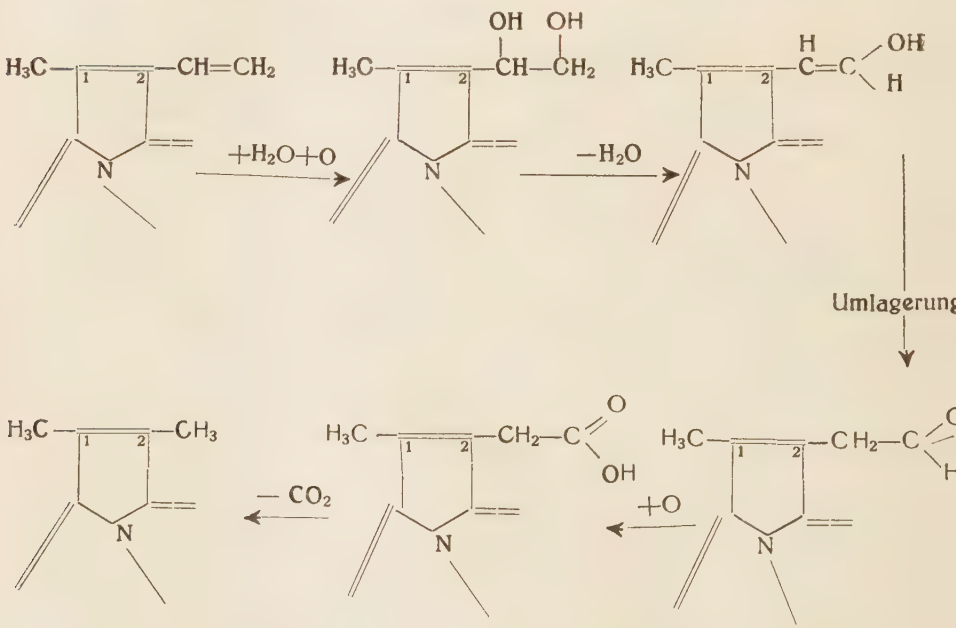


Chlorophyll a
nach H. Fischer



Chlorophyll b
nach Fischer
A. 517, 4 (1935)

Körper wie sie nach H. Fischer[16] bei der reduktiven Porphyrinbildung mit Eisessig-Jodwasserstoff bei Gegenwart von Luftsauerstoff erhalten werden, können nach dem Analysenbefund nicht entstanden sein, obwohl dies auf Grund des oxydativen Charakters der Methode vermutet werden sollte. Es ist somit anzunehmen, daß gerade die für die Oxo-Reaktion verantwortlich zu machende Atomgruppe eine Aenderung erfahren haben muß. Bei Zugrundelegung der von H. Fischer aufgefundenen Oxoreaktion, welche er mit dem Vorhandensein einer ungesättigten Seitenkette (Vinylgruppe) erklärt, läßt sich die Kohlenstoffabspaltung zwanglos etwa wie folgt erklären:



Unter dem oxydativen Einfluß des Reaktionsmittels (Mangandioxyd) erfolgt analog der Kaliumpermanganatreaktion Baeyer's auf ungesättigte Verbindungen Glykolbildung; in bekannter Weise dann Abspaltung von Wasser und Umlagerung zur Formylgruppe. Die Formylgruppe wird weiter zu Carboxyl oxydiert und die so gebildete Carboxylgruppe bei weiterem Einfluß des Oxydationsmittels wieder abgespalten. Auf die leichte

16. Fischer, H. u. Mitarbeiter, A. 508, 224 (1934).

Abspaltbarkeit von Carboxylgruppen wurde bereits hingewiesen; vor allem spricht aber für einen solchen Reaktionsverlauf die Tatsache, daß beim oxydativen Abbau von Chlorophyll zu Porphyrin mit Mangandioxyd selbst bei stärkeren Abweichungen in den Darstellungsbedingungen stets ein und dasselbe Porphyrin resultiert, im Gegensatz zu anderen Methoden, bei denen in Abhängigkeit von den Bedingungen der Reaktion Phäoporphyrine oder um ein Sauerstoff reichere Oxo-Phäoporphyrine gebildet werden. Das Nichtentstehen von Oxo-Körpern bei der Oxydation mit Mangandioxyd kann aber kaum anders gedeutet werden, als in dem oben geführten Sinne, zumal die Anlagerung von Sauerstoff bei der Bildung von Oxo-Phäoporphyrin a_5 bereits unter sehr milden Bedingungen (Luftstrom) erfolgt. Andererseits ist es auch unwahrscheinlich, daß eine gegen Oxydation so empfindliche Seitengruppe wie die Vinylgruppe bei der Oxydation mit Mangandioxyd nicht in Reaktion treten sollte.

Es ist zwar bisher nicht gelungen, in der b-Reihe die Oxo-Reaktion ebenfalls nachzuweisen. H. Fischer[17] vermutet jedoch für Chlorophyll b die gleiche ungesättigte Seitenkette. Zumindest wird es sich um eine äußerst ähnlich gebaute Atomgruppe handeln.

Eine Oxydation der Kernmethylgruppe bei C_3 kann übrigens nicht in Frage kommen, da diese Methylgruppe selbst bei der Oxydation mit Chrom-Schwefelsäure erhalten bleibt; der Pyrolkern II liefert bekanntlich bei dieser Behandlung Methyläthylmaleïnimid. —

Soweit sich der Reaktionsverlauf überblicken läßt, erfolgen somit bei der oxydativen Porphyrinbildung aus Chlorophyll bzw. Phäophorbid mit Mangandioxyd-Schwefelsäure, von Allomerisationserscheinungen abgesehen, zwei Reaktionen; einmal die Umwandlung des dem Phäophorbid zugrundeliegenden Gerüstsystems in die Porphyrinstruktur (Dehydrierung) im Sinne Stolls, und eine Reaktion, welche den Verlust eines Kohlenstoff-Atomes zur Folge hat. Daß beide Reaktionen verkoppelt sind, und die Abspaltung des Kohlenstoff-Atomes zwangsläufig Porphyrinbildung zur Folge hat, erscheint wenig wahrscheinlich, zumal H. Fischer, wie erwähnt, beim Behandeln von Phäophytin mit konzentrierter Schwefelsäure und 3%igem Wasser-

17. Fischer, H. u. Graßl, A. 517, 4 (1935).

stoffsuperoxyd spektroskopisch Phäoporphyrin a_7 nachweisen konnte, woraus hervorgeht, daß oxydative Einwirkung auf Chlorophyll auch erfolgen kann, ohne mit Kohlenstoff-Verlust verbunden zu sein. Allerdings ist eine präparative Bearbeitung dieser Reaktion von H. Fischer nicht erfolgt, und die elementaranalytische Zusammensetzung des entstehenden Körpers nicht untersucht .—

III. Versuchsteil.

Darstellung von Porphyrin a 638 und a 632/584 aus Chlorophyll bzw. Phäophytin a.

a) Verfahren bei 60°

In einem Erlenmeyerkolben von 750 ccm Inhalt werden 0,5 g Chlorophyll a in 2 ccm Aether gelöst und mit 15 ccm Eisessig versetzt. Nach Zusatz von 1 ccm Schwefelsäure (1:1) wird mit Eisessig bis zu einem Gesamtvolumen von 100 ccm verdünnt und die blaue Lösung im Wasserbad auf 60° erwärmt. Unter dauerndem Schwenken wird mit 2 g gepulvertem Mangandioxyd versetzt. Nach kurzer Zeit (1 Minute) geht die Farbe der Lösung über schmutzig grün in braun- bis bordeauxrot über. Sowie nach etwa 2 Minuten die braunrote Tönung deutlich geworden ist, wird die Reaktion durch Zusatz von 300 ccm Aether und 200 ccm Methylalkohol unterbrochen und das unverbrauchte Mangandioxyd durch schnelles Filtrieren entfernt. Bei zu langer Einwirkung des Oxydationsmittels entsteht fast nur brauner Körper. Die klare braunrote Lösung wird nun in einen 10 Ltr. Scheidetrichter gebracht, mit weiteren 700 ccm Aether verdünnt und mit sodahaltigem Wasser in diesen übergeführt.

Zehn solcher Ansätze werden hintereinander verarbeitet, das Filtrat jeweils zu der Aetherlösung in den 10 Ltr. Scheidetrichter gebracht und mit Wasser entmischt. Zum Schluß wird der Aether mit sodahaltigem Wasser vorsichtig bis nahe zum Neutralpunkt zwecks Entfernung der Essigsäure gewaschen. Das Waschwasser nimmt, solange es noch viel Säure enthält, stets etwas Porphyrin mit fort, welches durch Zurückwaschen mit Aether zum Teil wieder zurückgewonnen werden kann. Störend bei der Darstellung ist das unvermeidliche Auftreten von braunen Körpern.

Die Porphyrinrohlösung wird nun auf 1½—2 Ltr. eingeengt und erschöpfend mit 12%iger Salzsäure extrahiert. Jeder Auszug wird filtriert und sofort mittels wasserfreiem Natriumcarbonat in Aether zurückgebracht. Das Ausziehen mit 12%iger Salzsäure und Zurücktreiben in Aether wird zwecks Reinigung noch ein bis zweimal wiederholt. Die Porphyrinrohlösung bildet ein Gemisch von Porphyrinen; sie enthält in erster Linie ein Porphyrin mit der HCl-Zahl 9, sodann in geringerer Ausbeute zwei stärker basische, sekundär durch Hydrolyse aus dem Hauptporphyrin entstandene Nebenporphyrine mit den HCl-Zahlen 4 und etwa 1.

Spektra dieser Porphyrine in Aether:

Porphyrin HCl-Zahl 1.

I. 632,0	II. 583,5	(557,5) s. schwch.	III. 548,0	IV. 512,0
			Intensitäten:	I.V III. II. I.

Porphyrin HCl-Zahl 4.

I. 632,0	II. 584,5 3 Schwpkte.		III. 558,5	IV. 518,0
			Intensitäten:	III. IV. II. I.

Porphyrin HCl-Zahl 9.

I. 638,5	II. 590,5 3 Schwpkte. 598,0 590,5 583,0		III. 565,5	IV. 523,5
			Intensitäten:	III. II. IV. I.

Der Auszug mit 1%iger Salzsäure ist äußerst porphyrinarm, stellt jedoch noch ein Gemisch dar. Er enthält vorwiegend wiegend Porphyrin mit den Banden: 632,0; 583,5; 548,0; 512,0, welches identisch ist mit der bei der Aufspaltung des isocyclischen Ringes von Porphyrin a 638 erhaltenen Tricarbonsäure. Ueber den Körper mit der HCl-Zahl 4 wird weiter unten berichtet. Das Porphyrin mit der HCl-Zahl 9 kristallisiert beim Einengen der ätherischen Porphyrinrohlösung (noch nicht fraktioniertes Aethergemisch) und Stehenlassen in rhombischen Täfelchen oder in Prismen. Die in Aufsicht blauvioletten, und in der Durchsicht braunroten, sehr kleinen Kristalle werden mit Cellafilter abfiltriert, mit 80%igem Methylalkohol gewaschen und aus Ameisensäure-Methylalkohol umkristallisiert; sie besitzen keinen Schmelzpunkt.

ANALYSE.[1]

Getrocknet bei 60° im Hochvakuum über P_2O_5.
4,980, 5,006 mg Subst.: 12,835, 12,900 mg CO_2
2,590, 2,590 mg H_2O
3,240 mg Subst.: 0,263 ccm N_2 (23°, 761 mm).
2,808 mg Subst.: 1,170 mg AgJ.

$C_{34}H_{34}N_4O_5$	Ber.:	70,55 C	5,93 H	9,69 N	5,37 OCH_3
$C_{34}H_{35}N_4O_5$		70,43 „	6,09 „	9,67 „	5,36 „
$C_{34}H_{36}N_4O_5$		70,31 „	6,25 „	9,66 „	5,35 „
$C_{35}H_{36}N_4O_5$		70,91 „	6,13 „	9,46 „	5,24 „
	Gef.:	70,32 C	5,82 H	9,35 N	5,51 OCH_3
		70,30 „	5,70 „	—	—

Spektrum der analysenreinen Substanz in Aether:

I.	II.	III.	IV.
638,5	590,8	565,7	523,7
	3 Schwpkte.		
640,3—636,3	597,8 590,8 583,2	571,2—559,8	530,1—517,5
	Int. 3, 2, 1.		

Intensitäten: III. II. IV. I.
HCl-Zahl 9.

Bei Anwendung von Phäophytin a als Ausgangsmaterial ergab sich kein ,bei Anwendung von Chlorophyll a + b ein geringer Unterschied im Spektrum, und zwar insofern, als in starken Konzentrationen das erste Band des Spektrums der Hauptfraktion (HCl-Zahl 9) gegenüber dem ersten Band des Spektrums der gleichen Fraktion bei Chloro-phyll a einen schwachen aber deutlich für sich abgezeichneten Vorschatten aufwies. Die Analyse des aus Chlorophyll a + b erhaltenen Porphyrins (HCl-Zahl 9) ergab durchweg tiefere Werte, ein Befund, der durch Uebertragung der Reaktion auf reines Chlorophyll b seine Erklärung fand. (Siehe unten).

ANALYSE.

Getrocknet bei 60° im Hochvakuum über P_2O_5.
5,255, 4,895, 4,792, 5,690, 5,067 mg Subst.:
13,500, 12,605, 12,325, 14,630, 13,035 mg CO_2
2,780, 2,620, 2,540, 2,980, 2,730 mg H_2O
3,060, 3,342 mg Subst.: 0,244 0,272 ccm N_2 (25°, 750 mm).
3,021, 3,334 mg Subst.: 1,485, 1,300 mg AgJ.

1. Sämtliche Analysen wurden von Herrn Dr. A. Schoeller, Berlin ausgeführt.

Berechnet wie oben:				
Gefunden:	70,08 C	5,92 H	9,04 N	6,50 OCH_3
	70,25 „	5,99 „	—	—
	70,17 „	5,93 „	9,23 N	5,15 OCH_3
	70,15 „	5,86 „	—	—
	70,18 „	6,03 „	—	—

b) Verfahren bei Zimmertemperatur.

Es ist zweckmäßig auch hier die Oxydation mit kleineren Mengen Chlorophyll vorzunehmen, und zur Aufarbeitung mehrere Chargen zu vereinen.

0,25 g Chlorophyll a werden in einer Mischung von 150 ccm Ameisensäure und 1 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst und nach Zusatz von 1 g nicht zu fein gepulvertem Mangandioxyd auf der Maschine bei Zimmertemperatur während 30 Minuten kräftig geschüttelt. Die Farbe der Lösung geht innerhalb dieser Zeit wieder von blaugrün über schmutzig grün nach braunrot über und ist zum Schluß schön bordeauxrot. Die Reaktion wird hier unterbrochen, indem man das noch unverbrauchte Mangan tunlichst schnell durch Saugen restlos entfernt, nachdem die Ameisensäure vorher mit 50 ccm Aether verdünnt wird. Sodann wird die klare Lösung in weitere 400 ccm Aether eingegossen, wodurch ein Teil des mitentstandenen braunen Körpers in Flocken ausgefällt wird. Man entfernt die Flocken, welche nur Spuren mitgerissenen Porphyrins enthalten, durch Filtrieren, und wäscht das Filtrat im Scheidetrichter mit sodahaltigem Wasser vorsichtig bis zum Neutralpunkt aus; dabei wieder auftretende Flocken enthalten zuweilen schon Porphyrin und werden nicht mit abgelassen. Die nunmehr von Ameisen- und Schwefelsäure befreite Aetherlösung wird über ½ Liter Wasser bei etwa 30° im Helmkolben auf etwa 100 ccm Volumen eingeengt.

Diese Porphyrinrohlösung enthält noch viel braunen Körper. Für die weitere Reinigung und Trennung werden die Ausbeuten von 12 Chargen (entsprechend 3 g Chlorophyll Ausgangsmaterial) vereinigt und im Scheidetrichter so oft mit 11%iger Salzsäure ausgezogen, bis das Spektrum des zurückbleibenden Aethers nur noch ganz geringe Spuren Porphyrin aufweist. Jeder Auszug wird sofort filtriert ,im Scheidetrichter mit viel Aether überschichtet und durch Verdünnen mit Wasser, Schütteln

und Neutralisieren mit wasserfreier Soda in diesen übergeführt. Es ist viel Aether anzuwenden, um ein frühzeitiges Auskristallisieren des Porphyrins zu vermeiden.

Die vereinigten ätherischen Lösungen werden im Helmkolben nach dem Filtrieren vorsichtig über Wasser, welches ein sauberes Einengen ermöglicht, auf etwa 1,2—1,5 Ltr. Volumen gebracht. Sie enthalten neben brauner Substanz zwei Porphyrine mit den HCl-Zahlen 4 und 9, die nach nochmaligem Ausziehen mit 11%iger Salzsäure und Zurücktreiben in Aether durch fraktionierende Kristallisation getrennt werden können; hierbei fällt das Porphyrin mit der HCl-Zahl 9 zuerst aus. Günstiger ist es jedoch, die Porphyrine nach vorherigem, sorgfältigem Fraktionieren mit Salzsäure aus ätherischer Lösung für sich durch Einengen und Stehenlassen zur Kristallisation zu bringen. Die blauvioletten Kristalle werden wieder mit 80%igem Methylalkohol gewaschen.

Spektra der Porphyrine nach der ersten Kristallisation:

Porphyrin HC-Zahl 4.

I. 632,5	II. 584,0	III. 559,0	IV. 518,7	
	3 Schwpkte.	Intensitäten:	III. IV.	II. I. II.=IV.

Porphyrin-Zahl 9.

I. 638,2	II. 590,5	III. 565,0	IV. 523,7
	3 Schwpkte.		
	598,0 590,5 583,0	Intensitäten:	III. II. IV. I.

Die Ausbeute an Porphyrin mit der HCl-Zahl 9 ist wesentlich höher als die des Porphyrins mit der HCl-Zahl 4. Er wurde daher im wesentlichen auf das Porphyrin mit der HCl-Zahl 9 hingearbeitet. Die Ausbeuten an Porphyrin 4 wurden gesammelt und später besonders aufgearbeitet.

Die Ausbeute an Rohprodukt von Porphyrin mit der HCl-Zahl 9 schwankt und beträgt je nach Einhalten der Reaktionsbedingungen 5—8 Prozent. Das Porphyrin läßt sich umkristallisieren aus Acceton-Aether, Pyridin-Aether, Ameisen-Äether, am besten jedoch aus Ameisen-Methylalkohol. Die sorgfältigst aus Ameisensäure-Methylalkohol zweimal umkristallisierte Substanz ergab folgende

ANALYSE.

Getrocknet bei 60° im Hochvakuum über P_2O_5.

4,980, 4,528 mg Subst.: 12,860, 11,715 mg CO_2
2,570, 2,280 mg H_2O

2,902 mg Subst.: 0,237 ccm N_2 (22°, 760 mm)
3,250 mg Subst.: 0,267 ccm N_2 (22°, 760 mm)
3,378 mg Subst.: 1,300 mg AgJ.

$C_{34}H_{34}N_4O_5$	Ber.:	70,55 C	5,93 H	9,69 N	5,37 OCH_3
$C_{34}H_{35}N_4O_5$		70,43 „	3,09 „	9,67 „	5,36 „
$C_{34}H_{36}N_4O_5$		70,31 „	6,25 „	9,66 „	5,35 „
$C_{35}H_{36}N_4O_5$		70,91 „	6,13 „	9,46 „	5,24 „
	Gef.:	70,45 C	5,78 H	9,45 N	5,09 OCH_3
		70,45 „	5,64 „	9,50 „	—

Kristallform, Farbe, Spektrum und Schmelzpunkt wie unter a).

Aus Ameisensäure-Methylalkohol und Pyridin-Aether umkristallisierte Substanz ergab folgende Werte:

ANALYSE.

Getrocknet bei 60° im Hochvakuum über P_2O_5.

4,333, 4,642 mg Subst.: 11,175, 11,950 mg CO_2
2,270, 2,400 mg H_2O

3,052 mg Subst.: 1,110 mg AgJ.
3,003 mg Subst.: 0,238 ccm N_2 (23°, 761 mm).

Berechnet wie oben:

Gefunden:	70,38 C	5,86 H	9,15 N	4,81 OCH_3
	70,23 C	5,79 H	—	—

Spektrum der analysenreinen Substanzen in Aether:

I. 638,2	II. 590,5	III. 565,8	IV. 523,5	E. 451,5
	3 Schwpkte.	572,0—559,0	529,2—517,5	
640,0—636,0	597,6 590,8 583,2			
	Int. 3, 2, 1.	Intensitäten: III. II. IV. I.		

Die besten Resultate bei der Oxydation mit Magandioxyd-Schwefelsäure werden bei Anwendung von Pyrolusit (Schering-Kahlbaum, pro analysi) erzielt, das im Mörser nicht allzu fein gepulvert ist. Gefälltes Mangandioxyd liefert schlechte Ausbeuten, da die Reaktion infolge der Feinheit des Materials zu heftig ist, und auch bei Anwendung entsprechend kleinerer Mengen schnell zu braunen Körpern führt.

Darstellung von Porphyrin a 638 und Porphyrin a 632/584 aus Phäophorbid a.

1. Es werden ca. 0,7 g Phäophorbid a (dargestellt nach Willstätter aus Chlorophyll a mit konzentrierter HCl) in 200 ccm Eisessig und 2 ccm Schwefelsäure gelöst und mit 4 g Mangandioxyd bei 60° der Oxydation unterworfen.

2. Es wurde Phäophorbid wie folgt dargestellt: 2 g Chlorophyll a wurden in wenig Aether gelöst, mit 400 ccm Eisessig und 4 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt und während drei Tagen stehen gelassen. Nach Ablauf dieser Zeit wird durch Neutralisieren in Aether getrieben und mit 17%iger HCl so oft ausgezogen, bis sich die Auszüge nur schwach anfärben. Durch Verdünnen mit Wasser werden die HCl-Auszüge in Aether zurückgebracht. Das Spektrum ist identisch mit dem des Phäophorbilds nach Willstätter. Beim Einengen der Aetherlösung fällt das Phäophorbid in Kristallen aus. 0,7 g des so dargestellten Phäophorbids werden wie oben in 200 ccm Eisessig und 2 ccm Schwefelsäure gelöst und ebenfalls wie oben mit 4 g Mangandioxid der Oxydation unterworfen.

Das Ergebnis der Oxydation ist in beiden Fällen das gleiche; die erhaltenen Porphyrine gleichen spektral vollständig den Spektren der Porphyrine wie sie bei der Oxydation von Chlorophyll a bezw. Phäophytin a erhalten werden.

Darstellung von Porphyrin aus Phäophytin mittels Benzoylsuperoxyd.

0,5 g Phäophytin (Sandoz) werden nach Lösung in 150 ccm Aether mit 2, 5g Benzoylsuperoxyd versetzt und auf dem Wasserbad unter Rückfluß während 30 Minuten im Sieden erhalten. Sodann werden 50 ccm Methylalkohol hinzugefügt und der Aether im Helmkolben auf dem Wasserbad verdampft. Die eingeengte Lösung ergibt bei der Aufarbeitung einwandfreies Porphyrinspektrum, identisch mit dem des bei der Oxydation von Phäophytin mit Mangandioxyd und Schwefelsäure erhaltenen Porphyrin.

Die Ausbeute bleibt weit hinter der bei der Oxydation von Phäophytin mit Mangandioxyd und Schwefelsäure erzielten zurück; es entsteht sehr viel brauner Körper. Eine präparative Bearbeitung wurde daher nicht vorgenommen.

Ester von Porphyrin a 638.

50 mg des mit Mangandioxyd-Schwefelsäure in Ameisensäure bei Zimmertemperatur dargestellten Porphyrin a 638 werden in 50 ccm Pyridin gelöst, mit 4 Ltr. Aether verdünnt, und nach Filtrieren durch ein Cellafilter während 24 Stunden mit überschüssiger Diazomethanlösung stehen gelassen. Schon während des Stehenlassens kristallisiert der Diester teilweise aus. Beim vorsichtigen Einengen der Lösung kristallisiert der Ester in schönen blauvioletten rhombischen Blättchen. Das Spektrum ist identisch mit dem des Monoesters (Porphyrin a 638). Aus der ätherischen Lösung geht nichts in sekundäres Phosphat, ebenso nimmt verdünnte Sodalösung nichts auf. Das Präparat schmilzt um 300° unter Zersetzung.

ANALYSE.

Getrocknet bei 60° im Hochvakuum über P_2O_5.
4,261 mg Subst.: 13,640 mg CO_2; 2,830 mg H_2O.
2,131 mg Subst.: 1,790 mg AgJ.
3,147 mg Subst.: 0,251 ccm N_2 (24,5°; 761 mm).

$C_{35}H_{36}N_4O_5$	Ber.:	70,91 C	6,13 H	9,46 N	10,48 OCH_3
$C_{35}H_{37}N_4O_5$		70,79 „	6,29 „	9,44 „	10,46 „
$C_{35}H_{38}N_4O_5$		70,67 „	6,44 „	9,43 „	10,44 „
$C_{36}H_{38}N_4O_5$		71,30 „	6,27 „	9,24 „	10,24 „
	Gef.:	70,67 C	6,44 H	9,16 N	11,10 OCH_3

Aufspaltung von Porphyrin a 638 mit methylalkoholischer Kalilauge und Veresterung mit Diazomethan zum Triester.

Auf die Isolierung der freien Säure bezw. ihres Monoesters wurde nicht hingearbeitet, sondern sogleich die Darstellung des Triesters vorgenommen.

50 mg reinstes, aus Chlorophyll a mittels Ameisensäure Mangandioxyd-Schwefelsäure erhaltenes kristallisiertes Porphyrin a 638 werden in ca. 30 ccm Pyridin gelöst, mit 25 ccm Chloroform und dann mit 10 ccm 30%iger methylalkoholischer Kalilauge in 150 ccm Methylalkohol versetzt. Nach kurzer Zeit wird mit weiteren 100 ccm Methylalkohol vorsichtig verdünnt. Obwohl die Aufspaltung zur Tricarbonsäure wie die spektrale Untersuchung (Spektrum: I. 633; II. 583; III. 548; IV. 511;IV. III. II. I.;) sowie die Löslichkeit in Phosphat ergibt, sehr bald eintritt, wird die Lösung mehrere Stunden sich selbst überlassen. Für die weitere Bearbeitung muß viel Aether angewandt werden, um ein zu schnelles und frühzeitiges Auskristallisieren zu verhindern. Aus

der methylalkoholischen alkalischen Lösung wird der Farbstoff unter 5 Ltr. Aether durch vorsichtiges Neutralisieren mit verdünnter Salzsäure in den Aether gebracht und nach Zusatz von überschüssigem Diazomethan mehrere Stunden stehen gelassen. Beim Einengen der leuchtend rosaroten Lösung im Vakuum und Stehenlassen kristallisert der Triester in blauvioletten Prismen aus. Schmelzpunkt des Präparates 198° unter Zersetzung.

Spektrum in Aether mit 5% Pyridin:

I. 632,7	II. 582,5	III. 548,3	IV. 510,8	E. 446
635,4—630,0	586,3—578,7	553,6—544,0	516,6—505,0	
		Int.: IV. III. II. I.		

Mit 2%igem sekundären Natriumphosphat sowie mit verdünnter Sodalösung ist aus der Aetherlösung nichts extrahierbar. Das Spektrum zeichnet sich nicht durch die Schärfe aus, wie das des Mono- oder Diesters. Es ist mit dem Spektrum der freien Säure identisch. Die Substanz kann aus Pyridin-Aether umkristallisiert werden.

ANALYSE.

Getrocknet bei 60° im Hochvakuum über P_2O_5.

3,299 mg Subst.: 3,860 mg AgJ

$C_{36}H_{40}N_4O_6$	Berechnet!	14,91 OCH_3
$C_{37}H_{42}N_4O_6$		14,58 OCH_3
	Gefunden:	15,46 OCH_3

Aufspaltung von Porphyrin a 638 mit methylalkoholischer Salzsäure.

Die Einwirkung von methylalkoholischer Salzsäure auf Porphyrin a 638 führt schon in kurzer Zeit zu Substanzgemischen, deren Spektra gegenüber dem des Ausgangsmaterials starke Rechtsverschiebungen aufweisen.

1. 0,5 mg des Porphyrins werden in 10 ccm 15%iger methylalkoholischer Salzsäure gelöst. Nach 24, 36 und 48 Stunden werden Proben entnommen. Die Aetherspektra dieser Proben sind untereinander gleich, gegenüber dem des Ausgangsmaterials aber völlig verändert.

Spektrum des Ausgangsmaterials in Aether:

I. 638,2	II. 590,5	III. 565,0	IV. 523,0	
		Int.: III. II. IV. I.		
I. 632	II. 583	III. 567	IV. 513	
		Int.: IV. III. II. I. III.=IV.		

2. Die heiße Einwirkung methylalkoholischer Salzsäure führt zu einheitlicheren Produkten, fast ausschließlich zu einem Körper mit der Bandenreihenfolge IV. III. II. I., der spektral völlig identisch mit der durch Aufspaltung von Porphyrin a 638 mit methylalkoholischer Kalilauge erhaltenen Tricarbonsäure ist.

Etwa 5 mg des Porphyrins werden in 30 ccm 15%iger methylalkoholischer Salzsäure gelöst und auf dem Wasserbad ½ Std., 2 Stunden und 3 Stunden nach zeitweiligem Zusatz etwas weiterer methylalkoholischer Salzsäure unter Rückfluß erhitzt. Die Spektra der Proben sind unter sich identisch. Hierauf wird aus ätherischer Lösung mit 2%iger Salzsäure ausgezogen, die den Farbstoff fast restlos aufnimmt, während der Restäther fast ausschließlich braunen Körper enthält.

Spektrum des HCl-Auszuges in Aether.

I.	II.	III.	IV.
632,5	582,5	547,5	511,0
635—630	589—775	549—545	515—507
		Intensitäten:	IV. III. II. I.

Ueberführung von Porphyrin a 638 in Porphyrin a 632/584.

Etwa 10 mg reines Porphyrin a 638 werden in wenig Ameisensäure und Aether gelöst und in 100 ccm 12%iger Salzsäure aufgenommen und 3—4 Tage in der Säurelösung gelassen. Nach Ablauf dieser Zeit wird in Aether getrieben. Fast alles Porphyrin ist aus dieser ätherischen Lösung mit 4%iger Salzsäure ausziehbar. Der 4%ige Salzsäure-Auszug zeigt in Aether das Spektrum des Porphyrin a 632/584. Porphyrin a 632/584 entsteht somit aller Wahrscheinlichkeit nach sekundär durch Hydrolyse aus Porphyrin a 638.

Etwa 10 mg reines Porphyrin a 638 werden in Chloroform und Pyridin gelöst, mit 200 ccm Methylalkohol verdünnt und mit 1 ccm 30%iger methylalkoholischer Kalilauge über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Tage wird die braungewordene Lösung durch vorsichtigen Zusatz sehr verdünnter Salzsäure in Aether übergeführt, die Aetherlösung mit 2%igem sekundären Natriumphosphat ausgezogen, und der Farbstoff aus der schön rot gefärbten Lösung wieder in Aether gebracht. Nach Waschen mit Wasser wird mit 1%iger Salzsäure extrahiert. Der größte Teil ist hierbei extrahierbar.

Spektrum des mit 1%iger HCl ausziehbaren Teiles in Aether:
I. 632 II. 582,7 III. 547,5 IV. 511
Int.: IV. III. II. I.

Spektrum des in Aether verbliebenen Teiles:
I. 632 II. 584 III. 559,0 IV. 518
Int.: III. IV. II. I. II.=IV.

Das Porphyrin a 632/584 tritt somit auch bei der Behandlung von Porphyrin a 638 mit methylalkoholischer Kalilauge, wenn auch nur in sehr geringer Menge, auf.

Porphyrin a 632/584.

Die bei der Darstellung von Porphyrin a 638 mit anfallenden Mengen von Porphyrin a 632/584 werden gesammelt und durch Ausziehen mit 4%iger Salzsäure und Zurücktreiben in Aether einer nochmaligen Reinigung unterzogen. Die gereinigte Aetherlösung wird vorsichtshalber nochmals mit 1%iger Salzsäure ausgezogen, worauf die aus der gereinigten Aetherlösung anfallenden Kristalle aus Ameisensäure-Methylalkohol umkristallisiert werden. Die Kristallisation erfolgt viel schwerer, als die von Porphyrin a 638, und die an und für sich schon schlechte Ausbeute gestaltet daher die Reindarstellung schwierig.

Spektrum in Aether:

I. 632,2	II. 584,5	III. 559	IV. 518,2	E. 441
635—630,5	3 Schwpkte.	564—554	529,2—513,0	
	590 585 578			
	Int. 3, 2, 1.			

HCl-Zahl 4. Int.: III. II. IV. I. II=IV.

ANALYSE.

Getrocknet bei 60° im Hochvakuum über P_2O_5
2,528 mg Subst.: 6,251 mg CO_2; 1, 380 mg H_2O.
2,876 mg Subst.: 1,280 mg AgJ.

$C_{34}H_{36}N_4O_6$	Ber.:	68,42 C	6,08 H	5,20 OCH_3
$C_{34}H_{38}N_4O_6$		68,10 „	6,40 „	5,19 „
$C_{35}H_{36}N_4O_6$		69,04 „	5,96 „	5,08 „
$C_{35}H_{38}N_4O_6$		68,82 „	6,28 „	5,10 „
	Gef.:	68,41 C	6,20 H	5,88 OCH_3

Zu einer zweiten Bestimmung reichte die Substanz nicht aus. Aus Aetherlösung geht das Porphyrin beim Schütteln mit sekundären Natriumphosphat mit roter Farbe in Lösung, im Gegensatz zu Porphyrin a 638, das bei gleicher Behandlung mit grüner Farbei in Lösung geht.

Das Spektrum des Porphyrins ist im Typus (Intensitätsreihenfolge der Banden) analog dem des Porphyrins a 638. Bei gleicher Konzentration zeigt es folgende Unterschiede: Band I. und IV. sind stärker, Band II schmaler und schwächer als bei Porphyrin a 638.

Darstellung von Porphyrin b 638, sowie b 648 und b 632/584.

a) Verfahren bei Zimmertemperatur.

Die Darstellung erfolgte analog der Darstellung von Porphyrin a 638 aus Chlorophyll a. Es kamen wie dort stets nur Mengen von je 0,25 g zur Aufarbeitung. Infolge der schlechten Ausbeute mußten 48 Chargen angesetzt werden, um eine präparative Bearbeitung lohnend zu gestalten.

Die Ausbeute an Rohprodukt schwankte je nach Einhalten der Reaktionsbedingungen und betrug nur etwa ein Drittel des aus Phäophorbid a erhaltenen Porphyrin a 638.

Die ätherische Porphyrinrohlösung wird durch öfteres Ausziehen mit 12%iger Salzsäure und Zurücktreiben in Aether gereinigt. Sie bildet ein Gemisch von Porphyrinen, welches einer sorgfältigen Fraktionierung mit Salzsäure unterworfen wird. Diese Fraktionen zeigen in Aether folgende Spektra:

HCl-Fraktionen	Spektrum				Intensitäten
3+4	0. 649,0	I. 632,0	II. 584,0	III. 559,3	IV. 520,0	III. IV. II. I. 0.
5	0. 648,5	I. 632,0	II. 583,2	III. 561,2	IV. 523,3	III. IV. II. I. 0.
6	I. 648,3	—	II. 590,2	III. 565,0	IV. 524,0	III. IV. II. I.
7	I. 648,5	—	II. 590,5	III. 565,2	IV. 524,0	III. IV. II. I.
8	0. 648,2	I. 638,0	II. 590,0	III. 565,0	IV. 524,0	III. I. IV. I. 0.
9	—	I. 638,2	II. 590,3	III. 565,0	IV. 524,3	III. I. IV. I.
10	—	I. 638,0	II. 590,2	III. 565,0	IV. 525,0	III. IV. II. I.
Aetherrest		I. 638,0	II. 592	III. 566	IV. 528	IV. III. II. I.

Die unterstrichenen Fraktionen stellen jeweils fabstoffreiche Auszüge dar. Die Auszüge 1 und 2 sind nur sehr schwach gefärbt und werden verworfen. Der Aetherrest enthält nach beendeter Fraktionierung meist immer noch braunen Körper. Beim Stehenlassen der einzelnen Fraktionen in Aether tritt Kristallisation ein, am stärksten in den Auszügen 4, 7, und 9. Die Kristalle werden auf Cellafilter isoliert und in Pyridin-Aether gelöst. Sie zeigen ein reines Spektrum:

Porphyrin b 632/584.

I. 632,7	II. 584,1	III. 558,9	IV. 518,7	Int.: III.
	3 Schwpkte.			IV. II. I.
	Int. 3, 2, 1.			HCl-Zahl 4

Porphyrin b 648.

I. 648,7	II. 590,5	III. 565,5	IV. 523,8	Int.: III.
	3 Schwpkte.			IV. II. I.
	Int. 1, 2, 3.			HCl-Zahl 7

Porphyrin b 638.

I. 638,2	II. 590,5	III. 565,5	IV. 523,8	Int.: III.
	3 Schwpkte.			II. IV. I.
	Int. 3, 2, 1.			HCl-Zahl 9

Sämtliche Porphyrine gehen aus Aether in sekundäres Phosphat oder Soda. Das in größter Menge anfallende Porphyrin ist das Porphyrin b 638. Seine Ausbeute beträgt im günstigsten Falle etwa 3% vom Ausgangsmaterial. Die Ausbeute von Porphyrin b 648 beträgt etwa die Hälfte bis ein Drittel, die von Porphyrin b 632/584 etwa ein Viertel von b 638.

Porphyrin b 638 wird aus Ameisensäure-Methylalkohol umkristallisiert. Es zeigt ein mit Porphyrin a 638 völlig identisches Spektrum, unterscheidet sich aber von diesem durch den Mehrgehalt eines Sauerstoffatomes.

ANALYSE.

Getrocknet bei 60^0 im Hochvakuum über P_2O_5.
4,695 mg Subst.: 11,745 mg CO_2; 2,400 mg H_2O.
2,868 mg Subst.: 0,222 ccm N_2 (24^0; 745 mm)
2,989 mg Subst.: 1,960 mg AgJ.

$C_{34}H_{34}N_4O_6$	Ber.:	68,65 C	5,77 H	9,43 N	5,22	OCH_3
$C_{34}H_{35}N_4O_6$		68,54 „	5,93 „	9,41 „	5,21	„
$C_{34}H_{36}N_4O_6$		68,42 „	5,09 „	9,39 „	5,20	„
$C_{35}H_{34}N_4O_6$		69,26 „	5,97 „	9,21 „	5,10	„
	Gef.:	68,26 C	5,72 H	8,72 N	8,66	OCH_3

Spektrum der analysenreinen Substanz in Aether mit 5% Pyridin-Geh.

I. 638,2	II. 590,5	III. 565,5	IV. 523,8
640,0—636,0	3 Schwpkte.	571—559,5	530,0—517,5
	597,5 590,5 583,0		
	Int. 3, 2, 1.	Intensitäten: III. II. IV. I.	

Das Porphyrin ist wie Porphyrin a 638 leicht löslich in Pyridin, spielend löslich in Ameisensäure und schwer löslich in Aether.

b) Verfahren bei 60^0.

Es wurde wie bei der Darstellung von Porphyrin a 638 verfahren. Die erhaltenen Porphyrine gleichen in ihren Spektren völlig den bei der Darstellung in der Kälte erhaltenen.

Porphyrin HCl-Zahl 4.
I. 632,7 II. 584,1 III. 558,9 IV. 518,7
3 Bänder Int.: III. IV. II. I. II.=IV.

Porphyrin HCl-Zahl 7.
I. 648,7 II. 590,5 III. 565,5 IV. 523,8
3 Bänder Int.: III. IV. II. I.

Porphyrin HCl-Zahl 9.
I. 638,2 II. 590,5 III. 565,5 IV. 523,8
3 Bänder Int.: III. II. IV. I.

Porphyrin b 638 läßt sich aus dem Aethergemisch der drei Porphyrine auch durch sekundäres Natriumphosphat trennen. Schüttelt man die ätherische Porphyrinlösung, welche durch die vorhergehenden Operationen meist noch schwach sauer ist, mit 1—2%iger sekundärer Phosphatlösung, so geht in den ersten Auszug Porphyrin b 632/584 und b 648, während Porphyrin b 638 erst durch spätere Auszüge aufgenommen wird.

Die Ausbeute an b 632/584 wechselt je nach den Darstellungsbedingungen. Bei längerer Dauer des Prozesses nimmt sie, bezogen auf die Ausbeuten der beiden anderen Porphyrine, relativ zu, da das Porphyrin durch Hydrolyse sich aus den Hauptporphyrinen zu bilden vermag. Auch die Ausbeute von Porphyrin b 638 ist Schwankungen unterworfen, die schon an spektroskopischen Erscheinungen erkennbar sind. So war in verschiedenen Darstellungen Band I. von Porphyrin 638 einmal schwächer, ein andermal stärker als Band I. von Porphyrin 648, obwohl die Darstellungsbedingungen genau eingehalten worden, bezw. die Abweichungen innerhalb der Fehlergrenzen lagen. Infolge des nur in geringster Menge zugänglichen Materials konnte Porphyrin b 648 nicht analysiert werden. Versuche Porphyrin b 648 in b 638 überzuführen, mißlangen.

Versuche mit Porphyrin b 648 und b 638.

1. 0,25 g Chlorophyll b werden mit Mangandioxyd-Schwefelsäure in Ameisensäure zu Porphyrin oxydiert und Porphyrin b 648 daraus durch Fraktionierung isoliert. Nach Abdampfen des Aethers wird in 150 ccm Ameisensäure gelöst, und das Porphyrin einer nochmaligen Oxydation mit Mangandioxyd-Schwefelsäure nuterworfen. Das Spektrum des Porphyrins nach der Oxydation zeigte folgende Veränderung:

I. 648,0 II. 593,0 III. 562,0 IV. 523,3
Int.: IV. I. III. I. ungefähr = IV.

2. Porphyrin b 648 aus 0,25 g Chlorophyll b wird in Ameisensäure gelöst und während drei Tagen in dieser Lösung belassen. Nach Ablauf dieser Zeit wird in Aether übergeführt und mit 6%iger Salzsäure ausgezogen. Der Restäther zeigt normales, der 6%ige salzsaure Auszug in Aether folgendes scharfe Spektrum:

I. 648,5	II. 593,5	III. 562,5	IV. 523,7
652,0—645,0	600,0—597,3	566,0—559,0	530,2—517,2
	2 Schwpkte.		I. ungefähr = IV.
	597,2 591,0		Intensitäten: I. IV. III. II.

Sekundäres Phosphat nimmt den Farbstoff aus Aether restlos auf.

3. Porphyrin b 648 aus 0,25 g Chlorophyll b wurde in Eisessig bei 60° einer nochmaligen Oxydation mit Mangandioxyd-Schwefelsäure unterworfen. Es ergab sich, ein Porphyringemisch, dessen Spektrum die Bande 632 μμ aufwies.

4. Beim Stehenlassen einer 12%igen salzsauren Lösung von Porphyrin b 638 ergibt sich (neben anderen Banden) das Spektrum des Porphyrin b 632. Porphyrin b 632/584 bildet sich somit unter gleichen Bedingungen wie Porphyrin a 632/584.

Oxydationsversuch mit Phäoporphyrin a_5

50 mg des nach der Vorschrift von H. Fischer[1] dargestellten Phäoporphyrin a 5 wurden in 150 ccm Ameisensäure gelöst und nach Zusatz von 1 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 1 g Mangandioxyd während 40 Minuten auf der Maschine geschüttelt. Die anfänglich blaugrüne Lösung nahm allmählich eine braunrote Farbe an. Es wurde wie üblich aufgearbeitet. Die salzsauren Auszüge bis 6 Prozent HCl nahmen fast keinen Farbstoff auf. Die 6—11%igen salzsauren Auszüge zeigen in Aether ein gegenüber dem Ausgangsmaterial unverändertes Spektrum; der Restäther enthielt fast nur braunen Körper.

1. Fischer, H. u. Mitarbeiter, A. 486, 107 (1931).

Die vorliegende Arbeit wurde in den Jahren 1932 und 1933 im Pflanzenphysiologischen Institut der Universität Berlin ausgeführt. Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. K. Noack, der mir die Mittel aus der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zur Verfügung stellte, möchte ich auch an dieser Stelle für die Anregung zu dieser Arbeit und für die gütige Unterstützung, die er mir stets zu teil werden ließ, meinen verbindlichsten Dank aussprechen.

IV. Zusammenfassung.

Die Untersuchung diente der Aufhellung der Beziehung zwischen Chlorophyll und Porphyrinen. Es ergab sich, daß Porphyrinbildung ebenso leicht, wenn auch mit schlechterer Ausbeute, auf oxydativem Wege erzielt werden kann, wie auf reduktivem. Der von A. Stoll vermutete Uebergang von Chlorophyll zu Porphyrinen im Sinne einer Dehydrierung kann durch vorliegende Untersuchung gestützt werden.

Die oxydative Porphyrinbildung mit Mangandioxyd-Schwefelsäure ist nicht bedingt durch das Vorhandensein von Säure und erfolgt nicht unter dem katalytischen Einfluß des Mangans.

Die erhaltenen Porphyrine sind im Spektrum und Konstitution dem Phäoporphyrin a_5 äußerst ähnlich, aber nicht mit ihm identisch.

Die oxydative Porphyrinbildung mit Mangandioxyd-Schwefelsäure erfolgt unter Kohlenstoffverlust. Zur Erklärung dieses Kohlenstoffverlustes konnte die von H. Fischer geforderte ungesättigte Seitenkette (Vinylgruppe) herangezogen werden.

Sauerstoffaufnahme im Sinne der Oxo-Reaktion H. Fischers findet trotz des oxydativen Charakters der Methode nicht statt; dies läßt auf eine Aenderung der für die Oxo-Reaktion verantwortlich zu machenden Atomgruppe schließen.

Der Unterschied im Sauerstoffgehalt zwischen Chlorophyll a und Chlorophyll b bleibt bei der Reaktion erhalten (allerdings konnte bei dem b-Präparat nur eine Analyse ausgeführt werden); der Mehrgehalt an Sauerstoff des b-Derivates tritt jedoch spektral nicht in Erscheinung (die aus Chlorophyll a und Chlorophyll b erhaltenen Hauptporphyrine sind spektral identisch). Wenn man dieses sechste Sauerstoffatom von Porphyrin b 638 mit dem sechsten gegenüber Chlorophyll a überzähligen Sauerstoffatom des Chlorophyll b identifiziert, eine Voraussetzung, die wohl sicher zutrifft, würde dies besagen, daß der Mehrgehalt an Sauerstoff in Chlorophyll b gegenüber Chlorophyll a spektral ebenfalls nicht zutage tritt.